

УДК 678.643.42.5:667.6.620.18

В. Д. КОШЕВАР

**АНОМАЛИИ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ
СМЕШАННЫХ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ПОЛИМЕРОВ
И МИНЕРАЛЬНЫХ ПОРОШКОВ***(Представлено академиком В. С. Комаровым)**Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск**Поступило 28.01.2015*

Введение. В разбавленных смешанных дисперсиях полимеров и минеральных порошков гетероадагуляция коллоидных частиц латексов на более крупных частицах минералов сопровождалась в зависимости от pH среды, природы и концентрации дисперсной фазы (ДФ), электрокинетического потенциала систем как повышением, так и снижением агрегативной и седиментационной устойчивости [1; 2]. Известно также, что взаимодействие и седиментация разнородных частиц ДФ в таких системах зависит в определенной степени от участия их в броуновском движении, так как глобулы латекса и частицы некоторых оксидов металлов, например, TiO_2 имеют коллоидные размеры ($<0,5$ мкм) и подвержены воздействию тепловых колебаний атомов или молекул дисперсионной среды.

Устойчивость подобного типа концентрированных систем из-за образования контактов между частицами, сила взаимодействия в которых часто превышает энергию тепловых колебаний, определяется суммарной энергией оказываемых на систему механических воздействий и тепловых колебаний частиц. В связи с этим исследование вида и интенсивности механических деформаций, вызывающих определенные изменения в строении структурного каркаса, приобретает важное значение не только с фундаментальной, но и прикладной точки зрения, так как позволяет установить оптимальные условия их изготовления, транспортирования и нанесения на различные поверхности. Однако несмотря на широкое применение таких материалов в практике, очень малое внимание уделялось систематическому анализу их реологического поведения в статических и динамических условиях [3].

Еще один весьма важный факт стимулирует проявление научного интереса к смешанным концентрированным дисперсиям полимеров и минеральных порошков. Проблема состоит в том, что теория течения структурированных и твердообразных систем, развитая Г. М. Бертеневым и А. В. Ермаковой на основе представлений Я. А. Френкеля, позволяет производить теоретические расчеты на основании уравнений, выведенных лишь для полных реологических кривых. К сожалению, по не установленной пока причине для смешанных дисперсий лиофобных (органических) и лиофильных (минеральных) веществ в настоящее время такие кривые до сих пор не получены.

Цель работы – исследовать реологическое поведение смешанных концентрированных дисперсий органических полимеров и минеральных порошков в зависимости от химической природы их поверхности, формы частиц и объемной концентрации ДФ.

Материалы и методы исследования. В работе были использованы наиболее широко применяемые как при изучении модельных дисперсных систем, так и при создании материалов технического назначения минеральные порошки: диоксид титана рутильной модификации марки Crimea CR-02 (ТУ У 24.1-05762329-001–2003); каолин марки П-2 (ТУ ГОСТ 21285–75); микрокальцит марки Микарб 05-96 серии Стандарт (ТУ 5716-003-40705684).

Выбранные порошки также имеют различную химию поверхности: для каолина характерно преобладание кислотных центров, микрокальцит является основанием, TiO_2 – амфотерным соединением. При исследовании применяли промышленные латексы: акриловый (АК) марки Finn-

disp RSD 20 (Forcit, Финляндия), стирол-бутадиеновый (СБ) Lipaton SB 5521 (Polymer Latex). Свойства всех используемых материалов описаны в [1; 2].

Концентрированные смешанные суспензии органических полимеров и минеральных порошков получали следующим образом. К навескам порошков прибавляли фиксируемый объем дисперсионной среды и перетирали их в агатовой ступке с получением пасты. Пасту помещали в емкость лабораторной установки ЛДУ ЗМПР, оборудованной смесителем в виде диссольвера, и диспергировали в течение 30 мин при скорости 700 об/мин до получения однородной массы. Затем вводили остальной расчетный объем водной дисперсии полимера и перемешивали еще 5 мин при 500 об/мин. Полученные таким образом суспензии выдерживали в течение суток для достижения равновесного состояния, а затем за час перед реологическими измерениями снова перемешивали в течение 5 мин при 300 об/мин. Суспензии во всех случаях имели заданное значение pH, равное 9,5.

Динамическую (эффективную) вязкость систем определяли при температуре $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ на реометре Physika MCR 101 с воздушными подшипниками (Anton Paar, Австрия) и программным обеспечением Rheoplus при использовании системы пластина–пластина с зазором между пластинами 0,05 мм.

Измерение производили в стационарном режиме в области скоростей деформации сдвига $0,1\text{--}300\text{ c}^{-1}$, охватывающей диапазоны гидродинамического воздействия, испытываемого системами при хранении (гравитационные силы), транспортировке $(0,1\text{--}5,0)\text{ c}^{-1}$, перемешивании в ламинарном режиме $(10\text{--}300)\text{ c}^{-1}$. Экспериментальным путем были получены кривые вязкости $\eta_{\text{эфф}} = f(D_r)$ и течения $D_r = f(P)$, где D_r – скорость деформации, c^{-1} ; P – напряжение сдвига, Па; $\eta_{\text{эфф}}$ – эффективная вязкость, $\text{Па} \cdot \text{с}$. При этом соблюдали стационарный режим в диапазоне установившихся скоростей сдвига. Использовали методику при $D_r = \text{const}$ (деформирование в каждом опыте с заданной D_r , поддерживаемой для всего данного опыта постоянной: равновесные условия стационарного потока).

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены реологические кривые течения для индивидуальных дисперсий полимеров с различным содержанием ДФ.

Неразбавленные промышленные дисперсии полимеров (синтетические латексы) обоих видов (рис. 1, кривая 3) представляют собой вязко-пластичные системы с условными статическими пределами текучести ($P_{\text{кл}}$) равными 23 и 2,4 Па соответственно для АК и СБ. Разбавление особенно существенно сказывается на реологическом поведении АК. Так, при концентрации дисперсии латекса 24 об. % (такое количество данного пленкообразователя рекомендуется применять обычно для получения воднодисперсионных материалов) $P_{\text{кл}}$ падает более, чем на порядок. Реологическое поведение таких двукратно разбавленных дисперсий АК по характеру становится близким к поведению ньютоновских жидкостей. Пленкообразующие системы такой концентрации применяли в дальнейших исследованиях, так как можно полагать, что взаимодействие между собой глобул латекса не вносит заметного вклада в процесс структурообразования в смешанных дисперсиях и их реологическое поведение будет в основном определяться образованием контактов между минеральными частицами и минеральными частицами и глобулами полимера.

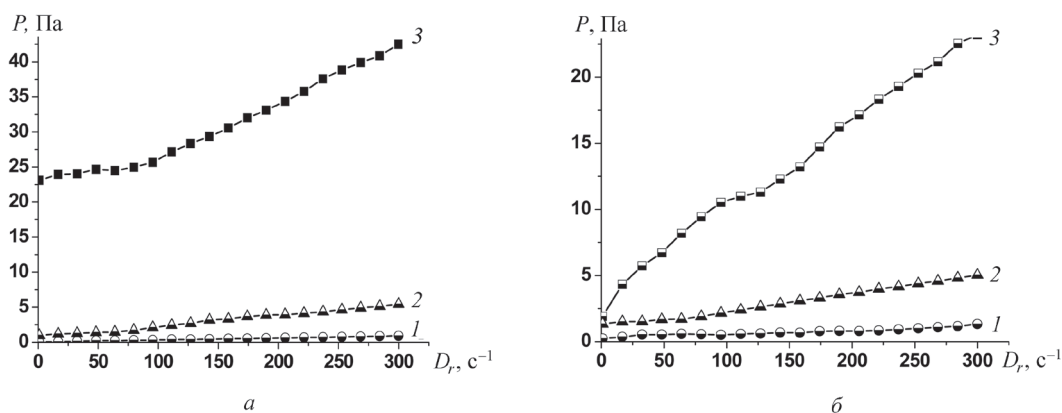


Рис. 1. Реологические кривые индивидуальных дисперсии АК (а) и СБ (б) с различной концентрацией полимера, об. %: 1 – 24; 2 – 41; 3 – 49

На рис. 2 приведены кривые зависимости эффективной вязкости смешанных дисперсий от скорости сдвига и объемной доли минеральной фазы. Для них характерно значительное падение $\eta_{\text{эфф}}$ уже на начальных участках деформирования (при относительно малых D_r), что вызвано разрывом на начальной стадии менее прочных контактов между частицами в композитных агрегатах и ориентацией частично разрушенных агрегатов в направлении сдвига, а затем и более прочных. Такой вид кривых характерен для твердообразных коллоидных систем. При этом чем выше степень наполнения, тем больше крутизна данных кривых, что может свидетельствовать об увеличении энергии межчастичного взаимодействия в образующейся структуре и числа контактов с ростом концентрации порошков, а также снижением толщины прослоек дисперсионной среды. Эффективная вязкость смешанных дисперсий существенно зависит от химической природы, формы и размеров минеральных частиц и от химической природы латекса. Так, для наиболее концентрированных систем (7–11 об. % минеральной ДФ) эффективная вязкость в выбран-

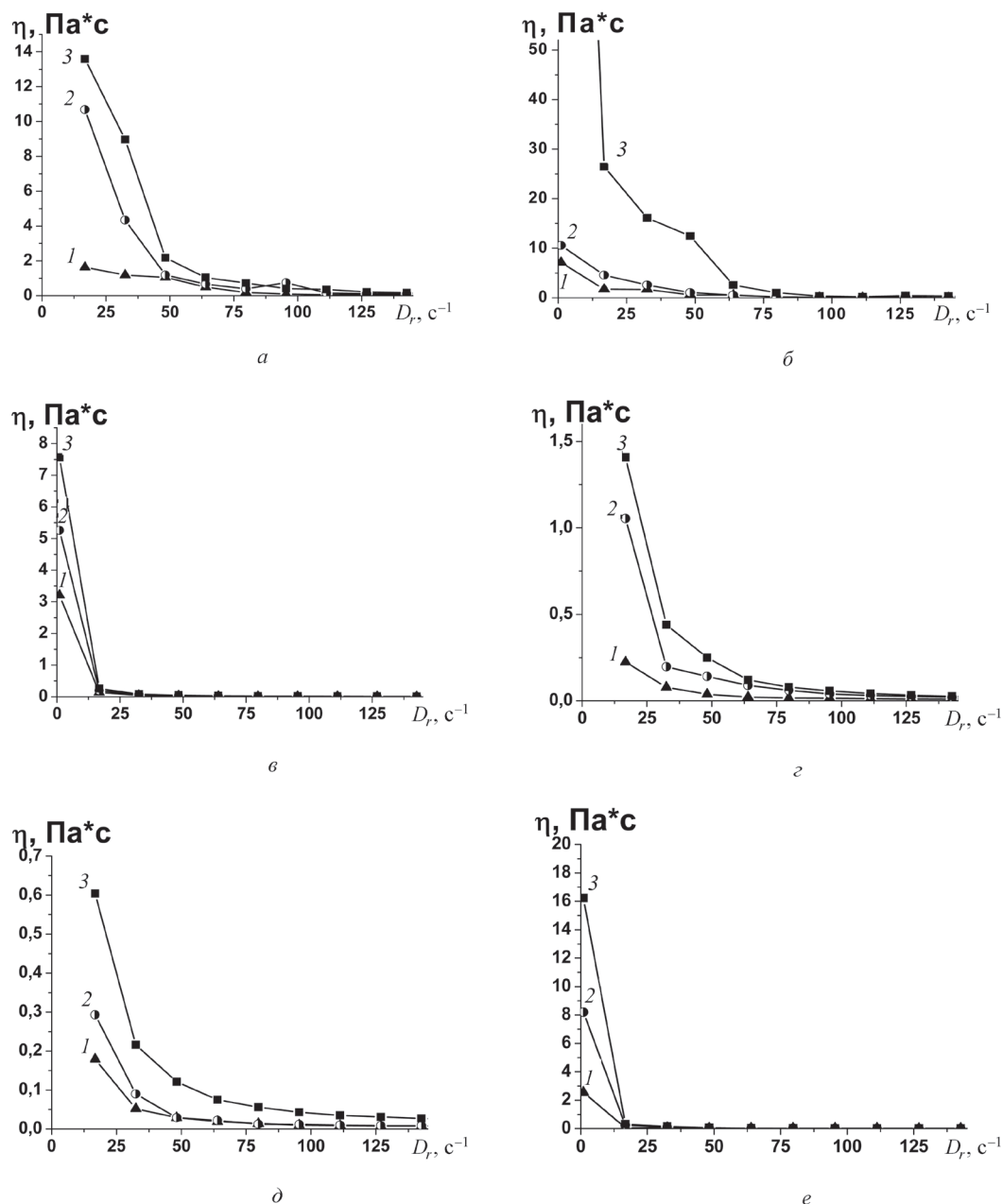


Рис. 2. Зависимость эффективной вязкости ($\eta_{\text{эфф}}$) от скорости деформации (D_r) смешанных дисперсий АК-каолин (а), СБ-каолин (б), АК-TiO₂ (в), СБ-TiO₂ (г), АК-микрокальцит (д), СБ-микрокальцит (е) и концентрации порошков, об. %: 1 – 6; 2 – 8; 3 – 11

ном сдвиговом режиме изменялась следующим образом: для систем АК–микрокальцит (от 0,6 до 0,05 Па · с); АК–TiO₂ (от 8,5 до 0,1 Па · с); АК–каолин (от 14 до 0,1 Па · с); СБ–кальцит (от 16 до 0,1 Па · с); СБ–TiO₂ (от 1,4 до 0,3 Па · с); СБ–каолин (от 210 до 0,1 Па · с). Обращает на себя внимание существенная зависимость от химической природы минеральных и латексных частиц условной вязкости практически неразрушенной структуры η'_0 (разница в величине η'_0 достигает почти трех порядков) и в то же время близость значений η_{\max} (условная вязкость практически разрушенной структуры).

Учитывая тот факт, что условное значение (η_0) двукратно разбавленных индивидуальных дисперсий полимеров АК и СБ (24 об. % полимера, рис. 1) находится на уровне 0,25 Па · с, то можно полагать, что прочность образующейся коагуляционной структуры в смешанных дисперсиях будет определяться в основном взаимодействием между собой минеральных и минерал-полимерных (композитных) частиц.

Наиболее высокой структурирующей способностью из исследуемых минеральных порошков обладает каолин. Так, деформирование системы СБ–каолин, включающей 11 об. % минерала, при-

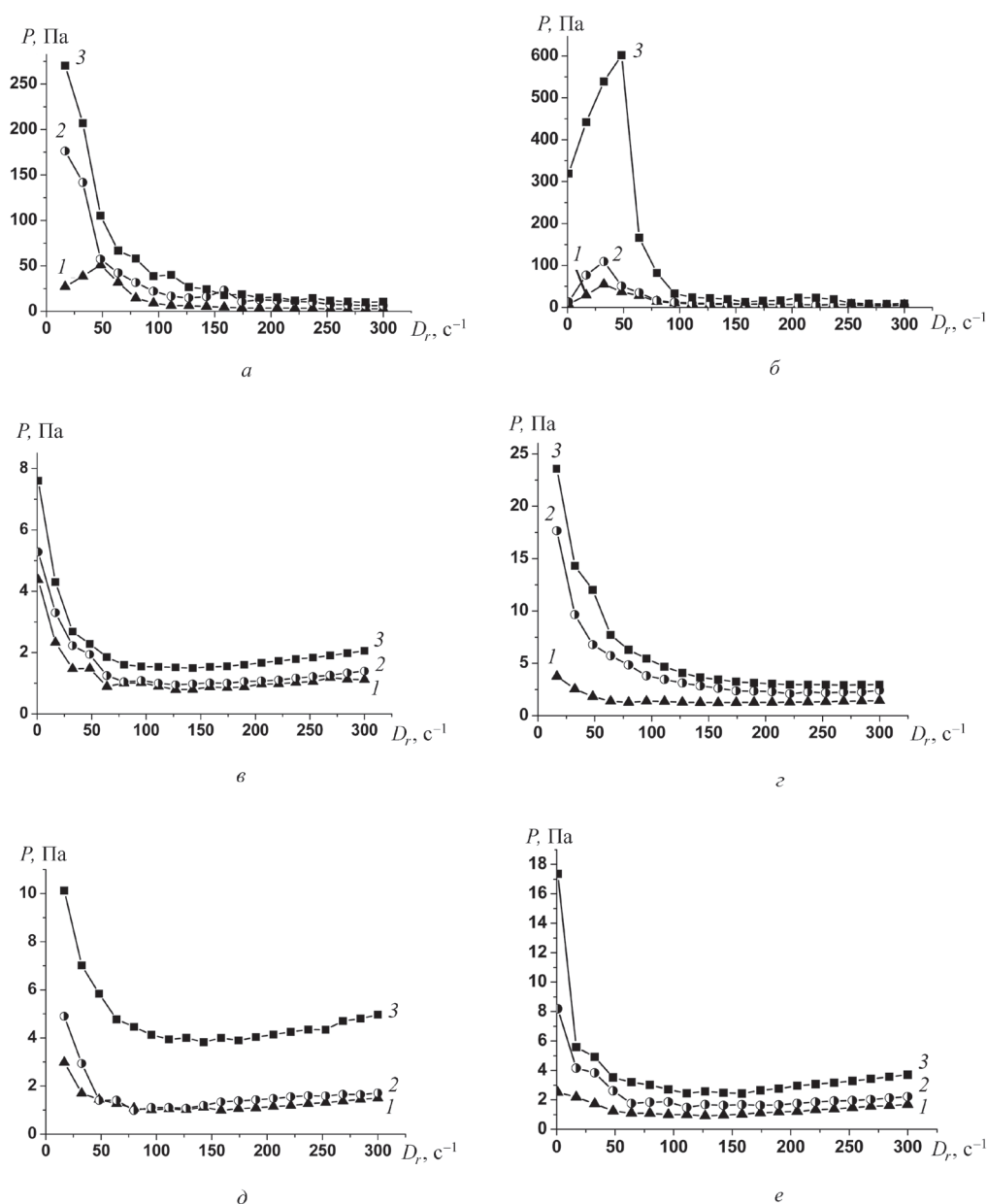


Рис. 3. Реологические кривые смешанных дисперсий АК–каолин (а), СБ–каолин (б), АК–TiO₂ (в), СБ–TiO₂ (г), АК–микрокальцит (д), СБ–микрокальцит (е) с различной концентрацией порошков, об. %: 1 – 6; 2 – 8; 3 – 11

водит к снижению эффективной вязкости более, чем на три порядка. Причиной такого высокого структурирующего действия этого минерала является анизометричная форма его первичных частиц и наиболее низкий из всех порошков заряд поверхности при данном рН, равном 9,5 [1].

Установлено, что зависимость P от D_r для всех исследуемых систем носит аномальный характер (рис. 3, *a–в*). Он проявляется в наличии резкого спада напряжения сдвига (P) при относительно низких D_r и его незначительное увеличение в широком интервале дальнейшего роста скорости деформации. Особенно это четко просматривается для системы СБ–каолин (рис. 4, *б*). Так при соотношении Ж/Т (жидкость/твердое) в диапазоне 0,7–1,2 и при критической D_{rc} , равной 50 с^{-1} , наблюдается аномальное падение P почти до нулевого уровня. Такое течение абсолютно различающихся по своему составу концентрированных систем впервые было обнаружено и объяснено В. П. Павловым и Г. В. Виноградовым [4]. В частности, ими указывалось на то, что при увеличении $D_r > D_{rc}$ напряжение сдвига значительно меньше P_c , соответствующего этой критической точке. Этот резкий спад напряжения сдвига в потоке при $D_r = D_{rc}$ обусловлен в деформируемой системе образованием двух локальных объемов структур, ограниченных поверхностью скольжения, которые возникают при разрыве сплошности концентрированной дисперсной системы.

Полученная нами зависимость на рисунках 3, *a, б, в* является подтверждением того, что этот разрыв может произойти в любых сильно вязких средах при условии превышения скорости роста P над скоростью их релаксации. Отличие высоконаполненных структурированных систем от истинных жидкостей, например, с очень малым периодом релаксации (10^{-5} – 10^{-11}) с состоит в том, что вследствие больших периодов релаксации (десятки секунд и выше) разрыв сплошности может произойти даже при очень низких D_r . Это объясняет также тот факт, что для исследуемых здесь систем (кроме СБ–каолин) в выбранном диапазоне деформирования не удалось зафиксировать начальный участок реологических кривых, отображающий вначале некоторый рост P с увеличением D_r до D_{rc} , что наблюдается для некоторых классических упруго-вязких систем.

Разрыв сплошности в исследуемых системах реализуется, по-видимому, по имеющимся дефектам в виде относительно крупных неоднородностей (скопление минеральных частиц с локализацией вблизи них глобул полимера). Такие неоднородности могут возникнуть в ходе приготовления наполненных водно-дисперсионных композиций, включающих такие образования. По мере оседания их под действием сил тяжести может происходить деформация структурной сетки и ее уплотнение [5].

Наблюдаемое для данных систем после спада либо полное прекращение роста P , либо незначительное его увеличение с ростом скорости деформации объясняется, по-видимому, тем, что при возникновении разрыва сплошности сдвиг не распространяется от поверхности разрыва на весь объем смеси, а локализуется только в области трещины. Характерные последствия разрыва сплошности в подобных концентрированных системах проявляются в полной или частичной потере их способности к тиксотропному залечиванию (восстановлению) структуры в зоне разрыва.

Появление разрыва сплошности внутри упруго- или вязко-пластичных систем данного вида приводит к важным следствиям:

а) для таких систем не может быть достигнуто предельное (изотропное) разрушение структуры и поэтому невозможно для них при существующих условиях механического сдвига получить

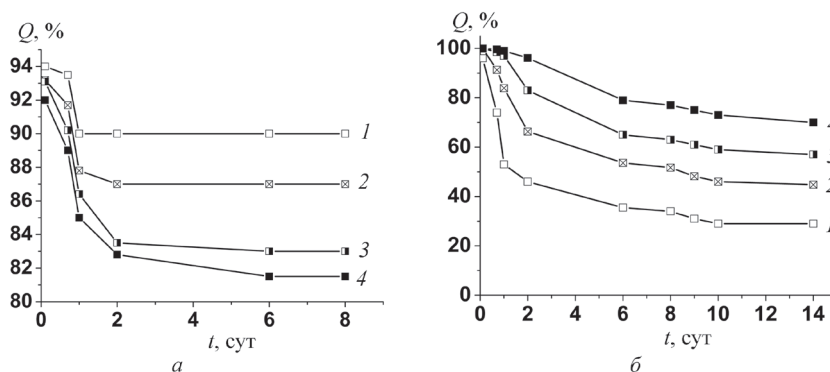


Рис. 4. Изменение относительного объема осадка суспензий каолина в латексах АК (*a*), СБ (*б*) в зависимости от его концентрации, об. %: 1 – 6; 2 – 8; 3 – 10; 4 – 11

полные реологические кривые, характеризующиеся наличием ньютоновской вязкости практически неразрушенной структуры и вязкости практически полностью разрушенной структуры;

б) принципиально невозможно применение технологического оборудования, основанного на сдвиговых деформациях воздействия для диспергирования минеральных порошков непосредственно в среде латексов с целью достижения предельной однородности смешанных дисперсий.

Для достижения такой однородности в высококонцентрированных дисперсиях зачастую прибегают к проведению дополнительных процессов воздействия (ультразвуковая обработка, наложение вибрационного фона) одновременно с введением ПАВ, понижающих поверхностное натяжение на межфазной границе Т/Ж.

Наряду с оценкой реологического поведения данных систем исследовали их седиментационную устойчивость при хранении (в состоянии покоя). С этой целью в работе определяли время их полного оседания (ВПО), измеряя изменение относительного объема седиментационного осадка во времени. Такие данные приводятся в работе только для смешанных суспензий, содержащих в качестве наполнителя каолин (рис. 4).

Из рис. 4 *а, б* следует, что в системах АК–каолин и СБ–каолин седиментационные процессы имеют различный характер протекания. В системе АК–каолин (рис. 4, *а*) ВПО независимо от концентрации минеральной части ДФ достигается относительно быстро (в течение 2 сут.). С увеличением содержания каолина в этой системе относительный объем осадка в смешанных дисперсиях уменьшается. Это может свидетельствовать о том, что в системе АК–каолин с увеличением содержания ДФ усиливается межчастичное взаимодействие, приводящее к уплотнению осадка за счет вытеснения дисперсионной среды из межчастичного пространства (синерезис).

В системе СБ–каолин (рис. 4, *б*) ВПО достигается лишь через 10 сут. Q с ростом концентрации ДФ наоборот увеличивается, что свидетельствует о более прочном удерживании частиц ДФ в структурной сетке.

На рис. 5 представлена зависимость эффективной вязкости от объемной доли минеральной фазы для наполненных этими порошками дисперсий латексов. Эти зависимости были получены при фиксированной скорости сдвига, равной 22 с^{-1} .

Из рис. 5 следует, что для всех случаев, исключая АК– TiO_2 (рис. 4, *а*, кривая 1), после превышения $\varphi > (4-6) \text{ об. } \%$ наблюдается отклонение реологического поведения систем от описываемого уравнением Эйнштейна ньютоновского течения, учитывающего только взаимодействие частиц с дисперсионной средой. Наиболее ярко это выражено для дисперсий СБ–каолин, СБ– TiO_2 ,

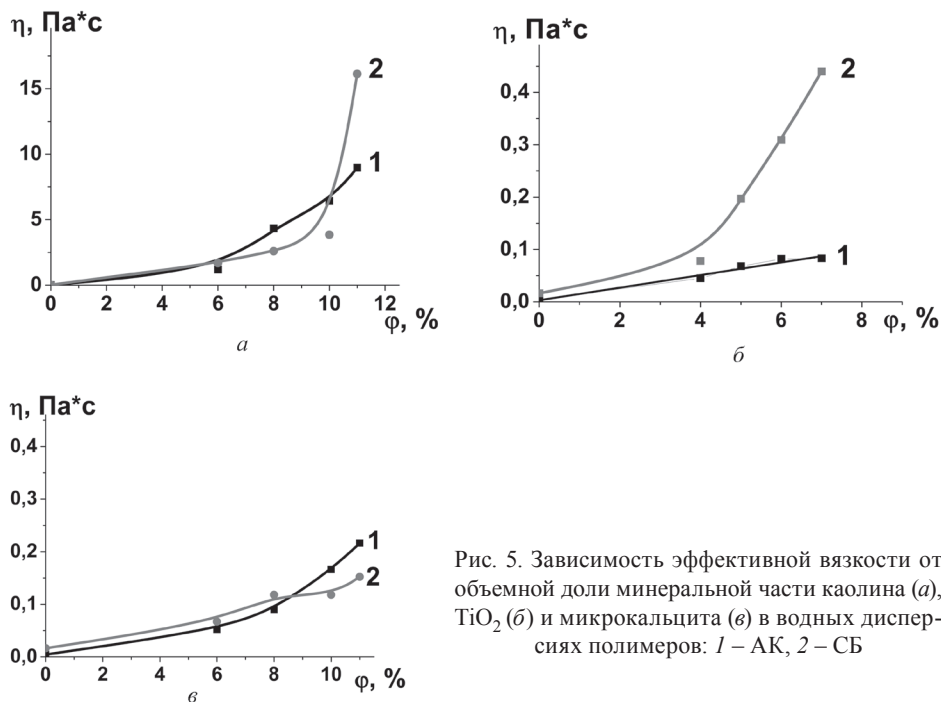


Рис. 5. Зависимость эффективной вязкости от объемной доли минеральной части каолина (*а*), TiO_2 (*б*) и микрокальцита (*в*) в водных дисперсиях полимеров: 1 – АК, 2 – СБ

что объясняется, по-видимому, анизометричностью частиц глинистого минерала и сравнительно малым размером частиц диоксида титана, а также низкой величиной электрокинетического потенциала дисперсии СБ (факторов, определяющих межмолекулярное взаимодействие между разнородными частицами концентрированных смешанных дисперсий). Другими словами наблюдаемая аномалия вязкости связана, по всей видимости, с ориентационным эффектом.

Таким образом, деформирование в стационарных условиях концентрированных смешанных дисперсий полимеров и минеральных порошков позволило выявить наличие аномальной зависимости между напряжением сдвига и скоростью деформации и неподчинение зависимости вязкости от объемной доли ДФ их уравнению Эйнштейна. Для описания полученных реологических кривых не применимы известные модели Максвелла и Бингама–Шведова.

Заключение. Показано, что кривые зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига и содержания минеральной дисперсной фазы для систем АК, СБ–каолин, АК, СБ–TiO₂, АК, СБ–кальцит имеют один и тот же вид. С ростом D_r наблюдается значительное снижение $\eta_{эфф}$, причем, чем выше содержание минеральных порошков, тем более крутой ход кривых. Такая зависимость η от D_r характерна для неньютоновских упруго-пластичных или твердообразных жидких систем. Установлено, что разница в значениях условной вязкости практически неразрушенной структуры для систем, различающихся химической природой, формой и размерами разнородных частиц, достигает трех порядков, но в то же время для этих систем характерна близость значений η_m (условная вязкость практически разрушенной структуры).

Установлено, что процесс сдвиговой деформации в стационарных условиях, которому были подвергнуты концентрированные смешанные дисперсии полимеров и минеральных порошков, сопровождается неоднозначной (аномальной) зависимостью между напряжением сдвига и скоростью деформации, характеризующейся наличием резкого спада напряжения сдвига, начиная с относительно низких D_r (менее 50 с⁻¹), и затем его слабым увеличением при дальнейшем росте скорости деформации. Подобная аномалия обусловлена появлением разрыва сплошности в образуемой коагуляционной сетке по дефектам в виде крупных неоднородностей из контактирующих разнородных частиц. Наблюдаемый для данных систем ход реологических кривых объясняется тем, что деформация сдвига не распространяется от поверхности разрыва сплошности на весь объем, а локализуется исключительно вблизи границы разрыва [6].

Обнаруженное появление разрыва сплошности при деформировании данного вида концентрированных систем приводит к важным следствиям:

1) для них не может быть измерена вязкость практически неразрушенной структуры (η_0) и достигнуто предельное разрушение структуры и поэтому невозможно построить полную реологическую кривую;

2) возникновение разрывов сплошности при очень малых D_r является основной причиной неэффективности чисто технологических процессов диспергирования пигментов и наполнителей в среде синтетических латексов с целью придания смешанным системам необходимой изотропности.

Литература

1. Кошевар В. Д., Кажуро И. П. // ЖПХ. 2010. Т. 83, № 9. С. 1458–1462.
2. Кошевар В. Д., Кажуро И. П., Бычко Г. В. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2010. Т. 84, № 2. С. 60–64.
3. Ефремов Н. Ф. Успехи коллоидной химии. М., 1973. – 362 с.
4. Дерягин Б. В. Теория устойчивости коллоидов и тонких плёнок. М., 1986. – 206 с.
5. Лунина М. А., Хачатурян А. А. // Колоид. журн. 1997. Т. 59, № 3. С. 407–408.
6. Кошевар В. Д., Кажуро И. П. // Сб. ст. междунар. науч. симпозиума «Перспективные материалы и технологии». Витебск, 2011. С. 161–164.

V. D. KOSHEVAR

koshevar@igic.bas-net.by

ANOMALIES OF THE RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF MIXED WATER DISPERSIONS OF POLYMERS AND MINERAL POWDERS

Summary

A sharp decrease of shear deformation at small values of a velocity gradient for the concentrated mixed dispersions of polymers and mineral powders is found. This is explained by the discontinuity of the formed structural frame.